

激光等离子体诱导聚甲基硅氧烷的结构重组

周异男 黄荣彬 陈立华 于腊佳 谢素原 郑兰荪*

(固体表面物理化学国家重点实验室 厦门大学化学系 厦门 361005)

摘要 将脉冲激光束在惰性气氛中溅射石墨产生的等离子体, 与一维链状聚甲基硅氧烷的蒸气束流反应, 在产物中通过真空升华和重结晶分离出了两种单晶, 经 X 射线衍射测定为具有 $(\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5})_n$ ($n = 8, 10$) 组成的硅氧烷, 它们均具有多面体的三维笼状构型. 通过色-质联用还检测到其它硅氧烷化合物, 其中某些产物已表征为二维多环的构型. 反应结果表明, 经由激光等离子体的碰撞和能量传递, 反应物的链状结构发生解离和进一步反应, 经结构重组形成了多种不同组成和构型的产物.

关键词 激光溅射, 等离子体合成, 硅氧烷

Structural Recombination of Polymethylsilicone Induced by Laser Plasma

ZHOU Yi- Nan HUANG Rong- Bin CHEN Li- Hua YU La- Jia

XIE Su- Yuan ZHENG Lan- Sun*

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen, 361005)

Abstract A special synthetic reaction has been developed, in which vapor of the reactant interacts with the high temperature plasma generated by laser ablating a graphite target. By selecting chained methylsilicone as reactant, a series of methylsiloxanes products with various structural configurations have been obtained. Among them, two products, which were separated by sublimation in high vacuum and recrystallization, were characterized by X-ray crystal diffraction as $(\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5})_n$ ($n = 8, 10$). Both of them are found to have three-dimensional cage structure. In addition, other products with double ring structure were detected by GC-MS analysis. The results demonstrate the potential application of the synthetic reaction. In the reaction described in this article, resulting from the collision and energy-transfer of the laser plasma, chain structure of the reactant dissociated and recombined to give the cage and ring structure of the products.

Keywords laser ablation, plasma synthesis, methylsiloxane

以脉冲激光溅射产生的等离子体反应, 是产生原子团簇、纳米材料等具有特殊微观结构和形态的物质的一条重要途径. 近年来, 我们拓展了激光溅射的合成方法, 使之不再局限于真空或惰性气氛的环境, 而是与溶液及其蒸气的化学合成常用的环境结合起来, 通过在四氯化碳蒸气中激光溅射石墨, 合成

了一系列碳氯二元团簇; 在水中激光溅射玻璃态碳, 合成了具有金刚石结构的纳米碳球; 在苯蒸气中激光溅射海绵钛, 产生了内嵌钛单晶的纳米碳笼^[1~3]. 最近, 我们又在反应体系中引入聚甲基硅氧烷, 试图通过激光等离子体反应, 合成含硅的团簇及其它新的物种.

* E-mail: szheng@xmu.edu.cn

收稿日期: 2000-05-29, 修回日期: 2000-07-18, 定稿日期: 2000-09-18, 国家自然科学基金重大项目(29890210)资助课题

(Received May 29, 2000, Revised July 18, 2000, Accepted September 18, 2000)

Wallace 等^[4]曾在激光解吸飞行时间质谱仪上,检测到了由激光作用产生的多元硅倍半氧烷聚合物,并推断了其立体空间构型.具有立方空间结构的 $(\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5})_8$ 曾由 Sprung 等^[5]在水和作为催化剂的酸的存在下,在 $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}$ 的苯溶液的水解产物中首次发现.此后, Martynova 等^[6]发现这些多面体构型的硅倍半氧烷, $(\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5})_n$ ($n = 8 \sim 12$),可以通过环状四甲基硅氧烷 $(\text{CH}_3\text{SiO})_4$ 在 NaOH 存在下进行的缩合反应,同时得到它们的混合物.在本文报道的激光等离子体反应中,首次从链状硅氧烷合成并分离出了具有立体空间构型的硅倍半氧烷聚合物等产物,不仅为此类物质的合成增添了新的方法,而且通过改进反应条件,有可能合成得到更大的硅团簇物质.

1 实验部分

1.1 激光合成

合成实验所用的激光器是美国 Spectra-Physics 公司的 GCR-3 型脉冲激光器.选用的激光是该激光器的基频输出,波长 1 064 nm,脉宽 7 ns,频率 10 Hz.经过长焦距透镜后,激光束透过窗口聚焦在样品靶的表面,束斑约为 1 mm^2 ,作用于样品上的激光功率密度约为 $5 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$.图 1 是自行设计的反应装置的示意图,它包括反应腔、加热和冷却系统、惰性气体进出口等.本实验以石墨作为脉冲激光溅射的靶材,以链状聚甲基硅氧烷作为反应物.首先向反应系统内通入氩气驱除空气,开启加热和冷却系统.反应物被加热沸腾以后,其蒸气通过一个喷口直接喷射至石墨靶的表面.激光溅射反应开始以后,逐渐有黑色粉末状产物附着在器壁上,反应时间累计达数小时后停止溅射.将附着在反应腔器壁上的产物刮下,收集在试管中.

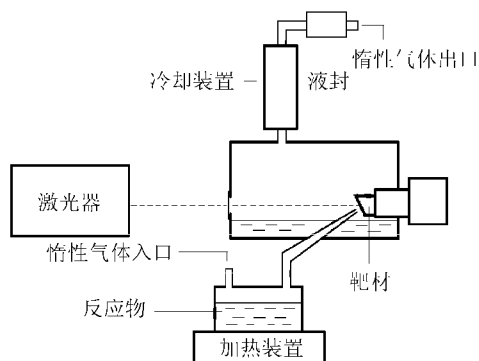


图 1 合成装置

Fig. 1 Synthetic equipment scheme

1.2 单晶培养及晶体结构测定

使用 FB-110/150 型分子泵将装有产物的试管抽真空至 $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 后封管,以程序控温仪将其程序升温加热,最高升温至 540 K.在此过程中,升华出的物质依次在试管壁上结晶.通过真空升华直接得到了产物 1 的无色单晶.将另一部分升华产物用二硫化碳溶解后重结晶,得到产物 2 的浅黄色单晶.

晶体结构测定于室温下在 ENRAF-NONIUS CAD-4 衍射仪上进行,采用 $\text{MoK}\alpha$ 辐射 ($\lambda = 0.071\,070 \text{ nm}$),分别测定了这两种产物的晶胞参数.

1.3 质谱检测

将合成产物溶于二硫化碳溶液,通过 GC-MS 联用,分别记录了其中各易挥发组分的质谱.气相色谱的升温速率为 $50 \text{ }^\circ\text{C/min}$,由 $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 升至 $290 \text{ }^\circ\text{C}$,并在终止温度保持 1 min.质谱仪为 Finnigan Mat GCQ 离子阱质谱仪, EI 电离源,记录负离子质谱.

合成的单晶产物则分别通过直接进样和 ESI 电离源,在 Finnigan Mat LCQ 离子阱质谱仪上,记录了它们的质谱,由质谱的分子离子峰,推测其分子式.

2 结果

2.1 晶体结构分析

X 射线单晶衍射测定产物 1 的晶胞参数为 $a = 1.2497(2) \text{ nm}$, $b = 1.2497(2) \text{ nm}$, $c = 1.3093(2) \text{ nm}$, $\alpha = 90.05(2)^\circ$, $\beta = 90.00(2)^\circ$, $\gamma = 119.98(1)^\circ$, $V = 1.771(2) \text{ nm}^3$,结合质谱分析结果,查找文献后发现其晶体结构已经测定,分子式为 $(\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5})_8$,它包括六个八元硅氧环,八个硅原子形成一个立方体,每个硅原子都通过氧桥与另外三个硅原子相联,并向外连接一个甲基^[7].产物 2 晶胞参数测定为: $a = 0.8588(2) \text{ nm}$, $b = 1.0728(3) \text{ nm}$, $c = 1.6723(3) \text{ nm}$, $\alpha = 88.71(2)^\circ$, $\beta = 88.76(2)^\circ$, $\gamma = 90.01(2)^\circ$, $V = 1.540(3) \text{ nm}^3$.该化合物的晶体结构也已测定,分子式为 $(\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5})_{10}$ ^[8],它包括 5 个八元硅氧环和两个十元硅氧环,十个硅原子形成一个五棱柱体.

2.2 质谱分析

在产物溶液的 GC-MS 质谱图中,还分析出了多种硅氧烷产物.图 2 是色谱保留时间为 2.02 min 时流出组分的质谱图.质谱中质荷比最高的一组谱峰应为该组分的分子离子峰, $(M - H)^-$,相应的分子量是 430,推测其分子式为 $(\text{CH}_3)_{10}\text{Si}_6\text{O}_7$,所相应的谱峰的分布与组成原子同位素丰度的分布相符,并进一步推测它的结构式为图 2(a),具有双环的对称

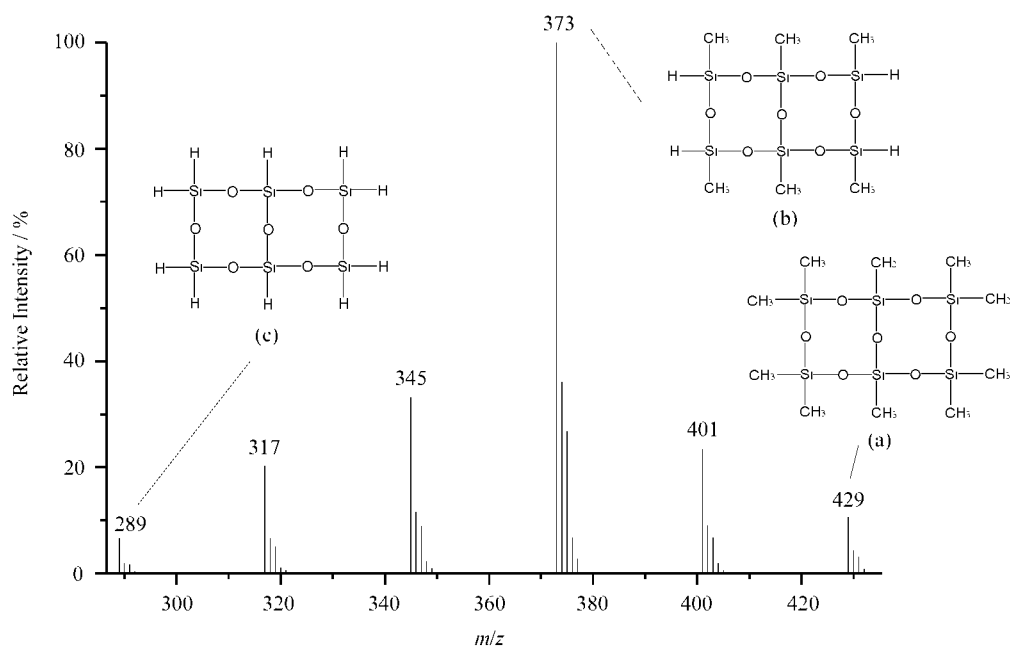


图2 GC-MS图

Fig.2 GC-MS spectrum

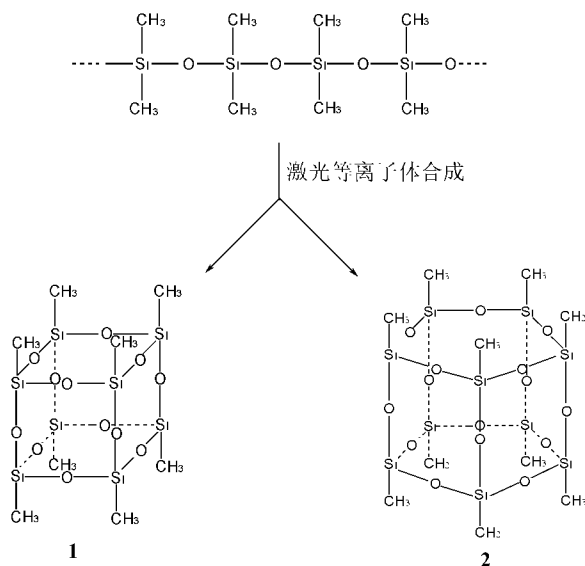
结构. 图2中其他各组谱峰均为该产物在电子轰击下多步解离后产生的, 每步解离均失去相同的基团或原子, 其质量为28, 可能为Si原子或C₂H₄分子, 而显然后者较为合理, 因为硅原子的解离将导致产物骨架的碎裂, 而解离去一个C₂H₄分子则是将产物中的两个甲基以氢原子取代, 不影响产物的结构框架. 由此可以进一步推断各碎片离子的结构, 如在经两步解离后产生的碎片(b)中, 每个硅原子上只连接一个甲基, 减少了空间位阻, 因而比较稳定, 它在EI-MS中的相对丰度也相应最高. 质谱中检测到的最小的碎片离子(c)经历了五步解离, 所有的甲基均已由氢原子取代, 但是产物的硅氧双环结构仍然维持不变. 质谱分析的结果显然也证明了该产物结构的稳定性.

除此以外, 在色谱中还检测到了其它产物组分, 尚有待于进一步的分析和鉴定.

3 讨论

本文介绍的合成反应的反应物是聚甲基硅氧烷, 具有聚合物常见的一维长链结构. 它在激光等离子体的作用下发生裂解, 并通过相互间的碰撞反应, 重新聚合成具有二维和三维结构的新的产物, 实现了结构重组. 与反应物相比, 产物各组成原子及基团的成键方式完全不变, 其硅原子仍取sp³杂化, 硅原

子间仍通过氧桥相连, 并以此构成了这些化合物的骨架, 只是硅原子上失去了一个甲基, 代之以一个新的硅氧键, 因而其构型从一维转化至了二维以至三维. 从反应物到产物[(CH₃SiO_{1.5})₈和(CH₃SiO_{1.5})₁₀]的构型转化示意图如下:



由构型的转化可以看出, 在反应过程中, 可能首先将反应物的长链断裂后闭合成环, 两个相同的环之间进一步各脱去一个甲基, 再结合一个氧原子后形成了产物的多面体笼状结构.

本文所介绍的合成反应是我们多年来尝试制备

宏观量原子团簇的努力的一部分. 根据原子团簇的形成规律, 原子团簇的形成一般经历原子(碎片) 化- 聚合- 冷凝- 分散的过程. 为了使反应物碎片化乃至原子化, 常常需要几千至上万度的高温, 然后又使之骤冷并适度凝聚, 最后还须予以分散隔离, 不至于进一步凝聚成体相的物质. 本文介绍的等离子体反应正具有完全符合原子团簇的形成规律: 在高温激光等离子体中, 长链状的硅氧烷聚合物首先碎片化, 然后反应聚合成具有特殊空间结构的产物, 反应体系的蒸气氛及其溶液使产物能有效地冷凝与分散. 这些产物分子间的相互作用仅有较弱的分子间作用力, 因而可以通过升华的方式加以分离及结晶, 这正是原子团簇区别于纳米颗粒的一个重要方面. 本文工作所测定的单晶产物虽然是已知的, 但是仍有部分合成产物有待分离和表征, 而通过探索更理想的反应条件及尝试不同的反应体系, 完全有可能应用该方法合成各种结构与组成的团簇产物.

References

- 1 Zhou, Y. - N.; Xie, S. - Y.; Chen, H.; Huang, R. - B.; Zheng, L. - S. *Chem. J. Chinese Universities*, **2000**, 21 (5), 789 (in Chinese).
- 2 Wang, Y. - H.; Huang, Q. - J.; Chen, Z.; Huang, R. - B.; Zheng, L. - S. *Sci. China, Ser. B*, **1997**, 40(6), 608.
- 3 Tang, Z. - C.; Chen, H.; Huang, R. - B.; Zheng, L. - S.; Zhou, G. - W.; Zhang, Z. *Prog. Nat. Sci.*, **1999**, 9 (8), 757 (in Chinese).
- 4 Wallace, W. E.; Guttman, C. M.; Antonucci, J. M. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1999**, 10(3), 224.
- 5 Sprung M. M.; Guenther, F. O. *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, 77, 3990.
- 6 Martynova, T. N.; Korchkov, V. P. *Ser. Khim. Nauk.*, **1984**, (1), 62.
- 7 Larsson, K. *Ark. Kemi*, **1960**, 16, 203.
- 8 Baidina, I. A.; Podbereskaya, N. V.; Borisov, S. V.; Alekseev, V. I.; Martynova, T. N.; Kanev, A. N. *Zh. Strukt. Khim.*, **1980**, 21(3), 125.

(Ed. PAN Bing- Feng)